

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-244077

(43)Date of publication of application : 07.09.2001

(51)Int.Cl.

H05B 33/14

C09K 11/06

H05B 33/22

(21)Application number : 2000-056530

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 01.03.2000

(72)Inventor : HIRAI HIROYUKI

(54) ORGANIC LIGHT EMITTING DEVICE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an organic light emitting device(OLED) which is driven by a low applied voltage, exhibits high luminance, and has high light-emitting efficiency, so being suitably used for a large-screen display, a planar light source or the like each of that uses a plastic substrate.

SOLUTION: The OLED has a substrate, a positive electrode, a hole injection layer, organic compound layers containing an organic luminescent layer, and a negative electrode. The hole injection layer contains one or more p-type semiconductors, and at least one layer of the organic compound layers contains an ortho-metalated complex.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2001-244077
(P2001-244077A)

(43)公開日 平成13年9月7日(2001.9.7)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード*(参考)
H 0 5 B 33/14		H 0 5 B 33/14	B 3 K 0 0 7
C 0 9 K 11/06	6 6 0	C 0 9 K 11/06	6 6 0
	6 9 0		6 9 0
H 0 5 B 33/22		H 0 5 B 33/22	C

審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 7 頁)

(21)出願番号 特願2000-56530(P2000-56530)

(22)出願日 平成12年3月1日(2000.3.1)

(71)出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社
神奈川県南足柄市中沼210番地

(72)発明者 平井 博幸

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
フイルム株式会社内

(74)代理人 100080012

弁理士 高石 橋馬

Fターム(参考) 3K007 AB02 AB03 CA01 CA05 DA05
DB03 EB03 FA02

(54)【発明の名称】 有機発光素子

(57)【要約】

【課題】 低い印加電圧で駆動し高輝度で高い発光効率を示すために、プラスチック基板を用いた大画面ディスプレイ、面状光源等として好適に利用できる有機発光素子を提供する。

【解決手段】 基板、陽極、ホール注入層、有機発光層を含む有機化合物層及び陰極を有し、該ホール注入層がP型無機半導体を含むし且つ該有機化合物層のうち少なくとも1層がオルトメタル化錯体を含む有機発光素子。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板、陽極、ホール注入層、有機発光層を含む有機化合物層及び陰極を有する有機発光素子において、前記ホール注入層がP型無機半導体を含有し、且つ前記有機化合物層のうち少なくとも1層がオルトメタル化錯体を含有することを特徴とする有機発光素子。

【請求項2】 請求項1に記載の有機発光素子において、前記P型無機半導体が銅(I)化合物であることを特徴とする有機発光素子。

【請求項3】 請求項1又は2に記載の有機発光素子において、前記オルトメタル化錯体がイリジウム錯体であることを特徴とする有機発光素子。

【請求項4】 請求項1～3のいずれかに記載の有機発光素子において、前記有機発光層が高分子化合物を含有することを特徴とする有機発光素子。

【請求項5】 請求項1～4のいずれかに記載の有機発光素子において、前記陽極がITO又はIZOからなることを特徴とする有機発光素子。

【請求項6】 請求項1～5のいずれかに記載の有機発光素子において、前記基板がプラスチック基板であることを特徴とする有機発光素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は低い印加電圧で駆動可能であり、高輝度で高い発光効率を示す有機発光素子に関する。

【0002】

【従来の技術】有機発光素子はディスプレイ、LCD用バックライト、照明用光源、光通信用光源、情報ファイル用読み取り／書き込みヘッド等の様々な用途での利用が期待されており、近年活発な研究開発が進められている。有機発光素子は一般に1 μm 以下の膜厚の有機化合物層及び該有機化合物層を挟んだ二つの電極から構成されている。このような有機発光素子は、両電極間に電圧を印加することにより一方の電極（陰極）から生じた電子ともう一方の電極（陽極）から生じたホールとが有機化合物層中で再結合し発光材料を励起して光を放出する、自発光型の素子である。

【0003】有機発光素子を単純マトリックス駆動する場合にはデューティー比を大きくするにつれてより高い発光輝度が要求される。しかしながら、一般に輝度を高くすると発光効率が低下するため、画面を分割すること等で対処し1/120程度以下のデューティー比に抑えているのが現状である。このような状況下、最近トリス(2-フェニルピリジン)イリジウム錯体を有機化合物層に含有する有機発光素子は三重項状態の励起子を利用でき、高輝度で高い発光効率を示すことが報告され関心を集めている(Applied Physics Letters, 75, 4 (1999))。

【0004】また、高い発光輝度を得るためには有機発光素子に印加する電圧を高くする必要があるが、その場

合消費電力が大きくなり発熱等が問題となる。従ってより低電圧で駆動する有機発光素子が求められており、例えば日本特許第2636341号、同2666428号等は、P型無機半導体薄膜層を透明電極（陽極）に隣接して設置することにより有機発光素子の駆動電圧を低くすることができ、更に駆動耐久性が向上することを開示している。P型無機半導体の具体例としては、 $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$ ($0 \leq x \leq 1$)、CuI、CuS、GaAs及びZnTeが記載されている。

【0005】しかしながら、有機発光素子を大面積ディスプレイ、面状光源等に利用する場合、上記の各技術だけでは不十分であり、特にプラスチック基板等の耐熱性に劣る基板を有する有機発光素子においては低電圧駆動が可能で、且つ高輝度で高い発光効率を示すことが重要となる。またプラスチック基板を用いる場合はガラス等の基板を用いる場合ほど電極の表面抵抗を小さくすることが困難であるため駆動時に発熱しやすく、上記技術よりも更に低い電圧で駆動可能であることが必要とされる。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、低い印加電圧で駆動し高輝度で高い発光効率を示すために、プラスチック基板を用いた大画面ディスプレイ、面状光源等として好適に利用できる有機発光素子を提供することである。

【0007】

【課題を解決するための手段】上記目的に鑑み鋭意研究の結果、本発明者は(a)P型無機半導体を含有するホール注入層、及び(b)オルトメタル化錯体を含有する有機化合物層を有する有機発光素子は、(a)及び(b)のうち一方しか有さないものよりも一層低い印加電圧で駆動し、且つ高輝度での発光効率がより優れていることを発見し、本発明に想到した。

【0008】すなわち本発明の有機発光素子は、基板、陽極、ホール注入層、有機発光層を含む有機化合物層及び陰極を有し、該ホール注入層がP型無機半導体を含有し、且つ該有機化合物層のうち少なくとも1層がオルトメタル化錯体を含有することを特徴とする。

【0009】本発明の有機発光素子はまた下記条件を満たすことにより、より優れた発光特性を示す。

(1) P型無機半導体は銅(I)化合物であるのが好ましい。

(2) オルトメタル化錯体はイリジウム錯体であるのが好ましい。

(3) 有機発光層は高分子化合物を含有するのが好ましい。

(4) 陽極はITO (Indium Tin Oxide) 又はIZO (Indium Zinc Oxide) からなるのが好ましい。

本発明の有機発光素子はプラスチック基板を用いる場合にも有用である。

【0010】

【発明の実施の形態】本発明の有機発光素子は基板、陽極、ホール注入層、有機発光層を含む有機化合物層及び陰極を有し、該ホール注入層はP型無機半導体を含む、該有機化合物層のうち少なくとも1層はオルトメタル化錯体を含有する。

【0011】本発明で用いるP型無機半導体は $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$ ($0 \leq x \leq 1$)、CuI、CuS、GaAs、ZnTe、 Cu_2O 、 Cu_2S 、CuSCN、CuF、CuCl、CuBr、CuInSe₂、CuInS₂、CuAlSe₂、CuGaSe₂、CuGaS₂、GaP、NiO、CoO、FeO、Bi₂O₃、MoO₂、Cr₂O₃等であってよく、これらは単独で使用しても複数混合して使用してもよい。中でもP型無機半導体は銅(I)化合物であるのが好ましく、CuI又はCuSCNであるのがより好ましい。このP型無機半導体を含有するホール注入層はプラズマCVD法、イオンプレーティング法、スパッタ法、真空蒸着法等により形成できる。特にCuI、CuSCN等は真空蒸着法により成膜できるので、銅フタロシアニン等のポルフィリン系有機化合物等と共蒸着が可能である。またCuI、CuSCN等はアセトニトリル等の特定の溶剤に可溶であるため、他の有機化合物と一緒に溶解して塗布することもできる。P型無機半導体を微粒子分散物として添加してもよい。

【0012】上記P型無機半導体はホール注入層に含有されるが、更に有機化合物層（具体的には発光層、ホール輸送層、導電性高分子層等）に含有されていてもよい。その添加量は特に限定されず例えば0.1~99重量%、好ましくは1~20重量%である。

【0013】本発明の有機発光素子はホール注入層の膜厚が大きくても低電圧で発光可能であり、電極の表面粗さが大い場合でもショート等の問題を抑制できる利点を有する。これは通常の有機発光素子では予想されないことである。ホール注入層の膜厚は広い範囲で設定でき5~200nmであってよく、好ましくは5~50nmである。膜厚が5nm未満であると電圧抑制の効果が小さい場合があり、一方200nmを超えるとショートし易くなることがある。

【0014】本発明で使用するオルトメタル化錯体とは、山本明夫著「有機金属化学 基礎と応用」、150頁及び232頁、裳華房社（1982年）、H. Yersin著「Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds」、71~77頁及び135~146頁、Springer-Verlag社（1987年）等に記載されている化合物群の総称である。オルトメタル化錯体を形成する配位子は特に限定されず種々のものが使用可能であるが、2-フェニルピリジン誘導体、7,8-ベンゾキノリン誘導体、2-(2-チエニル)ピリジン誘導体、2-(1-ナフチル)ピリジン誘導体及び／又は2-フェニルキノリン誘導体であるのが好ましい。また、これらのオルトメタル化錯体形成に必須の配位子以外に他の配位子を有していてもよい。オルトメタル化錯体を形成する金属としてはIr、Pd、Pt等が使用可能であるが、イリジウム(Ir)が特に好ましい。本発明に使用するオ

ルトメタル化錯体は発光効率向上の観点から、三重項励起子から発光するのが好ましい。

【0015】有機化合物層中のオルトメタル化錯体の添加量は広い範囲で選択可能であり、例えば0.1~99重量%、好ましくは1~20重量%である。オルトメタル化錯体は有機発光層に使用するのが好ましく、ドーバントとして添加するのが好ましい。

【0016】本発明の有機発光素子において、基板上に積層する具体的構成としては、陽極／ホール注入層／有機発光層／陰極、陽極／ホール注入層／ホール輸送層／有機発光層／陰極、陽極／ホール注入層／有機発光層／電子輸送層／陰極、陽極／ホール注入層／ホール輸送層／有機発光層／電子輸送層／陰極、これらを逆に積層した構成等が挙げられる。通常陽極は透明電極であり陰極は金属電極である。ホール輸送層、有機発光層、電子輸送層等を複数層設けたり、陰極と有機発光層又は電子輸送層との間に電子注入層を設けてもよい。ホール注入層とホール輸送層又は有機発光層との間に導電性高分子層を設置してもよい。また発光層の陰極側の面上にホールが陰極に抜けないようにブロック層を設けるのが好ましい。

【0017】本発明の有機発光素子は「有機ELディスプレイ」（テクノタイムズ社発行、「月刊ディスプレイ」1998年10月号別冊）の105頁、特開平9-180883号等に記載の微小光共振器構造（マイクロキャビティ）を有する素子であってもよい。この有機発光素子は基板として透明基板を用い、その上に順に屈折率の異なる2種類の層が交互に積層された多層膜ミラー、透明電極（通常陽極）、発光層を含む有機化合物層及び金属ミラーの役割を有する背面電極（通常陰極）を積層してなり、多層膜ミラーと背面電極との間で微小光共振器を形成しているものである。多層膜ミラーは通常、各層の光学長が目的の発光波長の1/4である誘電体又は半導体を組み合わせで成膜する。組み合わせ例としてはTiO₂とSiO₂、SiN_xとSiO₂、Ta₂O₅とSiO₂等の誘電体やGaAsとGaInAs等の半導体が挙げられる。透明電極と多層膜ミラーとの間にSiO₂スペーサーを導入して膜厚を調整してもよい。また多層膜ミラーの最上層を透明導電層で形成し、その層を多層膜ミラーと透明電極とで兼用してもよい。この場合、透明電極（透明導電層）の厚さを比較的厚くできるので、電極の表面抵抗を低減することができ、素子の発熱が抑制され好ましい。

【0018】また本発明の有機発光素子は、導波モードを利用した端面発光型素子（例えばNature, 389, 362 (1997)、同 389, 466 (1997)等）であってもよい。

【0019】本発明の有機発光素子は、陽極と陰極の間に直流電圧（必要に応じて交流成分を含んでもよく、通常2~30ボルトのパルス電圧）又はパルス電流を印加することにより発光する。また特開平2-148687号、同6-301355号、同5-29080号、同7-134558号、同8-234685号、

同8-241047号等に記載の駆動方法も利用できる。

【0020】本発明の発光素子が有する有機層は真空蒸着法、スパッタ法、ディッピング法、スピンコーティング法、キャスト法、バーコート法、ロールコート法等の公知の方法を用いて形成することができる。溶媒を使い分けることにより多層塗布も可能である。また無機物の層(陽極、陰極等)は真空蒸着法、スパッタ法、イオンプレーティング法等の公知の方法で形成できる。電極のパターニングはフォトリソグラフィ等による化学的エッチング、レーザー等を用いた物理的エッチング等により行うのが好ましい。マスクを重ねて真空蒸着やスパッタリング等を行ってパターニングしてもよい。

【0021】以下、本発明の光共振器型有機発光素子の各構成要素について詳述する。

(A) 基板

本発明において、基板として通常のガラス基板の他にプラスチック基板を使用することができる。基板として用いるプラスチックは耐熱性、寸法安定性、耐溶剤性、電気絶縁性及び加工性に優れており、且つ低通気性及び低吸湿性であることが好ましい。このようなプラスチック材料としては、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリエーテルスルホン、ポリアリレート、アリルジグリコールカーボネート、ポリイミド、ポリシクロオレフィン等が挙げられる。

【0022】基板の電極側の面、電極と反対側の面又はその両方に透湿防止層(ガスバリア層)を設置するのが好ましい。透湿防止層を構成する材料としては窒化ケイ素や酸化ケイ素、無アルカリガラス等の無機物が好ましい。透湿防止層は高周波スパッタリング法等により成膜できる。また、必要に応じてハードコート層やアンダーコート層を設けてもよい。

【0023】(B) 電極

本発明で用いる陽極の材料としては、酸化スズ、ITO (Indium Tin Oxide)、IZO (Indium Zinc Oxide) 等の公知の材料を用いてよく、金、白金等の仕事関数が高い金属薄膜も使用可能である。また、ポリアニリン、ポリチオフェン、ポリピロール、それらの誘導体等の有機材料も使用可能である。更に「透明導電膜の新展開」(沢田豊監修、シーエムシー刊、1999年)等に詳細に記載されている透明導電膜も本発明に適用できる。中でもITO又はIZOを使用すると、特に150℃以下の低温で成膜する場合に好ましい。このような低温成膜は耐熱性の低いプラスチック基板を用いる際に重要である。

【0024】陰極材料としては仕事関数の低いLi、K、Ce等のアルカリ金属やMg、Ca等のアルカリ土類金属を用いるのが、電子注入性の観点から好ましい。また、酸化されにくく安定なAl等も好ましい。安定性と電子注入性を両立させるために2種以上の材料を含む層にしてもよく、そのような材料については特開平2-15595号、同5-1

21172号等に詳しく記載されている。中でも、アルミニウム単独、或いは0.01~10重量%のアルカリ金属又はアルカリ土類金属を含むアルミニウムを主体とした合金又は混合物が特に好ましい。

【0025】(C) ホール輸送層

ホール輸送層に用いるホール輸送材料としては、ポリ-N-ビニルカルバゾール誘導体、ポリフェニレンビニレン誘導体、ポリフェニレン、ポリチオフェン、ポリメチルフェニルシラン、ポリアニリン、トリアゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、ポリアリールアルカン誘導体、ピラゾリン誘導体及びピラゾロン誘導体、フェニレンジアミン誘導体、アリールアミン誘導体、アミノ置換カルコン誘導体、オキサゾール誘導体、カルバゾール誘導体、スチリルアントラセン誘導体、フルオレノン誘導体、ヒドラゾン誘導体、スチルベン誘導体、ボルフィリン誘導体(フタロシアニン等)、芳香族三級アミン化合物及びスチリルアミン化合物、ブタジエン化合物、ベンジジン誘導体、ポリスチレン誘導体、トリフェニルメタン誘導体、テトラフェニルベンゼン誘導体、スターバーストポリアミン誘導体等が使用可能である。

【0026】(D) 有機発光層

本発明で使用する発光材料は励起されて蛍光を発することのできるものであればよく、例えばオキシノイド化合物、ペリレン化合物、クマリン化合物、アザクマリン化合物、オキサゾール化合物、オキサジアゾール化合物、ペリノン化合物、ピロロピロール化合物、ビフェニル化合物、ナフトレン化合物、アントラセン化合物、フルオレン化合物、フルオランテン化合物、テトラセン化合物、ビレン化合物、コロネン化合物、キノロン化合物及びアザキノロン化合物、ピラゾリン誘導体及びピラゾロン誘導体、ローダミン化合物、クリセン化合物、フェナントレン化合物、シクロペンタジエン化合物、スチルベン化合物、ジフェニルキノロン化合物、スチリル化合物、ジスチリルベンゼン化合物、ブタジエン化合物、ジシアノメチレンピラン化合物、ジシアノメチレンチオピラン化合物、フルオレセイン化合物、ピリリウム化合物、チアピリリウム化合物、セレナピリリウム化合物、テルロピリリウム化合物、芳香族アルダジエン化合物、オリゴフェニレン化合物、キサンテン化合物及びチオキサンテン化合物、シアニン化合物、アクリジン化合物、アクリドン化合物、キノリン化合物、8-ヒドロキシキノリン化合物の金属錯体、ベンゾキノリノールベリリウム錯体、2,2'-ビピリジン化合物の金属錯体、シッフ塩基とIII族金属との錯体、オキサジアゾール化合物の金属錯体、希土類錯体等が使用可能である。また、発光材料として高分子発光材料を用いてもよく、例としては π 共役系高分子(ポリ-p-フェニレンビニレン誘導体、ポリフルオレン誘導体、ポリチオフェン誘導体等)や、低分子色素とテトラフェニルジアミン、トリフェニルアミン等とを主

鎖や側鎖に導入した高分子等が挙げられる。これらの発光材料は単独で用いても複数混合して用いてもよく、また上述の電子輸送材料やホール輸送材料中にドーピングして発光層としてもよい。ポリ(N-ビニルカルバゾール)(PVK)等の高分子を上記発光材料と混合して高分子発光層を形成してもよい。本発明においては、有機発光層は該高分子や上記高分子発光材料のような高分子化合物を含むのが好ましい。

【0027】(E) 電子輸送層

本発明の有機発光素子の電子輸送層に用いる電子輸送材料としては、オキサジアゾール誘導体、トリアゾール誘導体、トリアジン誘導体、ニトロ置換フルオレノン誘導体、チオピランジオキサイド誘導体、ジフェニルキノ誘導体、ペリレンテトラカルボキシル誘導体、アントラキノジメタン誘導体、フレオレニリデンメタン誘導体、アントロン誘導体、ペリノン誘導体、オキシシン誘導体、キノリン錯体誘導体等が挙げられる。

【0028】(F) 電子注入層

本発明においては、陰極と有機発光層又は電子輸送層との間に電子注入層として絶縁層薄膜を設けることが好ましい。絶縁層薄膜としては、公知の酸化アルミニウム、フッ化リチウム、フッ化セシウム等の0.01~10nm程度の薄膜が好ましく使用できる。

【0029】(G) 導電性高分子層

導電性高分子層を設置することにより、駆動電圧がほとんど上昇することなく有機化合物層の膜厚を大きくすることができ、輝度ムラやショートのを抑えることができる。導電性高分子層を形成する導電性高分子としては、WO 98/05187等に記載のポリアニリン誘導体、ポリチオフェン誘導体及びポリピロール誘導体等が好ましい。これらはプロトン酸(例えば樟脳スルホン酸、p-トルエンスルホン酸、スチレンスルホン酸、ポリスチレンスルホン酸等)と混合した状態で使用してもよく、必要に応じて他の高分子(ポリメチルメタクリレート(PMMA)、ポリ-N-ビニルカルバゾール(PVCz)等)と混合して使用してもよい。導電性高分子層の表面抵抗は10000Ω/□以下であるのが好ましく、膜厚は10nm~1000nmであるのが好ましく、50nm~500nmであるのがより好ましい。導電性高分子層はP型無機半導体を含んでいてもよい。

【0030】(H) 封止層

有機発光素子には一般に水分や酸素の侵入を防止するための封止層を設ける。封止層を形成する封止材料としては、テトラフルオロエチレンと少なくとも1種のモノマーとの共重合体、共重合主鎖に環状構造を有する含フッ素共重合体、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリメチルメタクリレート、ポリイミド、ポリユリア、ポリテトラフルオロエチレン、ポリクロロトリフルオロエチレン、ポリジクロロジフルオロエチレン、クロロトリフル

オロエチレンとジクロロジフルオロエチレンの共重合体、吸水率1%以上の吸水性物質と吸水率0.1%以下の防湿性物質の混合物、金属(In、Sn、Pb、Au、Cu、Ag、Al、Ti、Ni等)、金属酸化物(MgO、SiO₂、SiO₂、Al₂O₃、GeO₂、NiO、CaO、BaO、Fe₂O₃、Y₂O₃、TiO₂等)、金属フッ化物(MgF₂、LiF、AlF₃、CaF₂等)、液状フッ素化炭素(パーフルオロアルカン、パーフルオロアミン、パーフルオロエーテル等)、該液状フッ素化炭素に水分や酸素を吸着する吸着剤を分散させたもの等が使用可能である。

【0031】

【実施例】以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はそれらに限定されるものではない。

【0032】実施例1

2.5cm角のガラス基板の上に、DCマグネトロンスパッタにより250nmの膜厚でITO膜を成膜し、パターニングして陽極を形成した。陽極の表面抵抗は6Ω/□であった。これをIPA洗浄し酸素プラズマ処理した後、陽極上に4,4'-ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ]ビフェニル(NPD)からなるホール輸送層(膜厚40nm)、4,4'-ビス(N-カルバゾール)ビフェニル(CBP)中にトリス(2-フェニルピリジン)イリジウム(Ir(ppy)₃)を6重量%共蒸着させた有機発光層(膜厚20nm)、2,9-ジメチル-4,7-ジフェニル-1,10-フェナントロリン(BCP)からなる層(膜厚6nm)、トリス(8-ヒドロキシキノリン)アルミニウム(Alq)からなる電子輸送層(膜厚20nm)及びLiFからなる電子注入層(膜厚1nm)を順に真空蒸着し、更にマスクを用いてAl陰極(膜厚150nm)を真空蒸着した。その後、窒素で満たされたグローブボックス中でガラス及びUV硬化性接着剤を用いて封止し、ホール注入層を持たない比較用有機発光素子1Aを作製した。

【0033】陽極とホール輸送層との間にCuIからなるホール注入層(膜厚50nm)を真空蒸着したこと以外は上記素子1Aの作製方法と同様に、本発明の有機発光素子1Bを作製した。またCuIに換えて表1に示すP型無機半導体をそれぞれ用いたこと以外は上記素子1Bの作製方法と同様に、本発明の有機発光素子1C~1Fを作製した。更に発光層をCBPのみにより形成したこと以外は上記素子1Bの作製方法と同様にオルトメタル化錯体を含まない比較用有機発光素子1Gを作製した。

【0034】得られた本発明の有機発光素子1B~1F、並びに比較用有機発光素子1A及び1Gにそれぞれ直流電圧を印加して発光輝度を測定し、輝度100cd/m²を得る電圧(V)及び輝度5000cd/m²のときの外部量子効率(%)を求めた。その結果を表1に示す。

【0035】

【表1】

発光素子	P型無機半導体	100cd/m ² の輝度を得る電圧 (V)	5000cd/m ² のときの外部量子効率 (%)	備考
1A	—	6.0	5.5	比較用
1B	CuI	4.8	7.4	本発明
1C	CuSCN	4.9	6.9	本発明
1D	Cu ₂ S	5.5	6.1	本発明
1E	CuBr	5.0	7.0	本発明
1F	Si _{1-x} C _x (0 ≤ x ≤ 1)	5.3	6.4	本発明
1G	CuI	5.6	1.0	比較用

【0036】表1より、(a) P型無機半導体及び(b)オルトメタル化錯体を共に含有する本発明の有機発光素子1B～1Fは、電圧低下に寄与する(a)のみを含有する比較用有機発光素子1Gと比較して一層低い電圧で駆動可能であり、且つ発光効率向上に寄与する(b)のみを含有する比較用有機発光素子1Aよりも更に優れた外部量子効率を示すことがわかる。すなわち、本発明の有機発光素子1B～1Fは上記(a)及び(b)の両方を含有することにより、(a)及び(b)のうちどちらか一方しか含まない素子1A及び1Gよりも著しく高い駆動電圧低下効果と外部量子効率向上効果とを同時に示す。

【0037】実施例2

2.5cm角のポリエチレンテレフタレート基板(厚さ200μm)上に、DCマグネトロンスパッタにより100nmの膜厚で二酸化ケイ素膜を成膜し、さらにその上に250nmの膜厚でITOを成膜しパターニングして陽極を形成した。陽極の表面抵抗は30Ω/□であった。これをIPA洗浄し酸素プラズマ処理した後、陽極上にCuIからなるホール注入層(膜厚40nm)を真空蒸着した。次に、その上にポリ(エチレンジオキシチオフェン)・ポリスチレンスルホン酸水分散物(BAYER社製「Baytron P」、固形分1.3%)をスピンコートし、150℃で1時間真空乾燥して膜厚150nmの導電性高分子層を設置した。続いてその上にポリ(N-ビニルカルバゾール)(PVK)、2-(4-ビフェニル)-5-

* (4-tert-ブチルフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール(PBD)及びクマリン6を40:12:1の重量比率で混合し、ジクロロエタンに溶解した溶液(濃度:2重量%)を窒素雰囲気下でスピンコートし、乾燥させて高分子発光層を形成した。乾燥後の高分子発光層の塗布膜厚は90nmであった。更にその上にマスクを用いてCa(80nm)及びAl(70nm)を順に真空蒸着して陰極を形成した。その後窒素で満たされたグローブボックス中でガラス及びUV硬化性接着剤を用いて封止し、オルトメタル化錯体を含有しない比較用発光素子2Aを作製した。

【0038】クマリン6に換えて表2に示すオルトメタル化錯体をそれぞれ同重量添加したこと以外は上記有機発光素子2Aの作製方法と同様に、本発明の有機発光素子2B～2Fを作製した。また、ホール注入層を形成しないこと以外は上記有機発光素子2A、2Bの作製方法と同様に、有機発光素子2G、2Hをそれぞれ作製した。

【0039】得られた本発明の有機発光素子2B～2F、並びに比較用有機発光素子2A、2G及び2Hに、それぞれ直流電圧を印加して発光輝度を測定し、輝度100cd/m²を得る電圧(V)及び輝度1000cd/m²のときの外部量子効率(%)を求めた。その結果を表2に示す。

【0040】

【表2】

発光素子	オルトメタル化錯体	100cd/m ² の輝度を得る電圧 (V)	1000cd/m ² のときの外部量子効率 (%)	備考
2A	—	13.7	0.6	比較用
2B	(1)	11.7	3.0	本発明
2C	(2)	11.9	2.2	本発明
2D	(3)	11.0	3.6	本発明
2E	(4)	11.7	2.4	本発明
2F	(5)	12.1	2.0	本発明
2G	—	16.5	0.4	比較用
2H	(1)	14.2	2.8	比較用

注: (1)トリス(2-フェニルピリジン)イリジウム
(2)トリス[2-(2-チエニル)ピリジン]イリジウム
(3)トリス[2-(4-メチルフェニル)ピリジン]イリジウム
(4)トリス(7,8-ベンゾキノリン)イリジウム
(5)ビス(2-フェニルピリジン)白金

【0041】表2より、(a) P型無機半導体及び(b)オルトメタル化錯体を共に含有する本発明の有機発光素子2B～2Fは、電圧低下に寄与する(a)のみを含有する比較用

※有機発光素子2Aと比較して一層低い電圧で駆動可能であり、且つ発光効率向上に寄与する(b)のみを含有する比較用有機発光素子2Hと同等又はそれ以上の外部量子効率

11

を示すことがわかる。すなわち、本発明の有機発光素子はプラスチック基板上に作製した塗布型有機発光素子の場合においても、優れた駆動電圧低下効果及び外部量子効率向上効果を示した。

【0042】実施例3

ITO陽極に換えてIZO陽極を用いたこと以外は上記有機発光素子1A～1G及び2A～2Hの作製方法とそれぞれ同様に、有機発光素子を作製した。尚、IZO陽極はIZOを膜厚250nm（表面抵抗 $20\Omega/\square$ ）となるように室温成膜しパターニングして形成した。これらの有機発光素子の輝度100cd/m²を得る電圧（V）及び輝度5000cd/m²のときの外部

12

量子効率（％）を、上記実施例1と同様に評価したところ、本発明の有機発光素子はやはり上記実施例1と同様に優れた駆動電圧低下効果及び外部量子効率向上効果を示した。

【0043】

【発明の効果】以上詳述したように、P型無機半導体を含有するホール注入層及びオルトメタル化錯体を含有する有機化合物層を有する本発明の有機発光素子は、低い印加電圧で駆動し高輝度で高い発光効率を示す。本発明の有機発光素子はプラスチック基板を用いた大画面ディスプレイ、面状光源等として好ましく利用できる。

10